

Statische und dynamische Ordnungsaspekte in Festkörpern

Resch, Gerhard
Gutmann, Viktor

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 31, 1980,
S.37-50



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Statische und dynamische Ordnungsaspekte in Festkörpern

Von **Gerhard Resch** und **Viktor Gutmann**, Wien

eingegangen am 28. 3. 1980

1. Einleitung

Unter Struktur eines Festkörpers wird ein – vereinfachtes – Bild der statischen räumlichen Anordnung seiner Bausteine verstanden. Die Strukturbestimmung endet in der Feststellung der statistisch ermittelten Gitterparameter, durch welche die fiktive Elementarzelle quantitativ gekennzeichnet wird. Der Idealkristall wird durch lückenlose räumliche Aneinanderlagerung von Elementarzellen aus diesen aufgebaut gedacht. Dieses Bild des Idealkristalls dient als Ausgangspunkt zur Beschreibung der tatsächlich beobachteten Realkristalle, welche in bezug auf den fiktiven Idealkristall als „fehlgeordnet“ beschrieben werden¹⁾. Wenn wir die Maßstäbe strenger Logik an diesen Beschreibungsvorgang anlegen, so erfaßt dieser nicht die Natur selbst, sondern die Vorstellung, die wir uns von ihr machen.

Aufgabe einer ganzheitlichen Betrachtungsweise muß es daher sein, einen von Idealvorstellungen unbelasteten Ausgangspunkt zur wissenschaftlichen Erkenntnis zu erschließen. Dazu wollen wir vom realen Objekt ausgehen und dieses nicht nur aus statistischer Sicht betrachten. Die Heranziehung mehrerer Gesichtspunkte ist nämlich deshalb erforderlich, weil von jedem nur bestimmte, begrenzte Aspekte eines realen Gegenstandes gesehen werden können, welche nicht frei von Verschiebungen und Verzerrungen in der Projektion sind und damit nicht einmal einem einzigen Teil des Gesamtsystems exakt gerecht werden können. Daher sind die statistischen Ergebnisse allein nicht nur unzureichend zur Information über das Gesamtsystem, weil sie eine Differenzierung der einzelnen Teile nicht gestatten, sondern auch zu unzulässigen Schlüssen verführend, wie den, daß Unterschiede zwischen den Teilchen bedeutungslos seien.

Wenn das Verhalten der Festkörper mit Hilfe der abstrakten Beschreibung der Atome als Bausteine ganzheitlich beschrieben werden soll, so müssen die durch die statistischen Ergebnisse nicht erreichbaren Informationen auf andere Weise gewonnen werden. Zunächst ist festzustellen, daß die Bausteine voneinander nicht streng abgrenzbar sind. Zufolge ihrer unterschiedlichen wechselseitigen Durchdringungen

¹⁾ Obwohl wir Realkristalle nicht als Fehlleistungen der Natur betrachten, so wollen wir die übliche Terminologie beibehalten und neben „regulären“ Gitterbausteinen zwischen „Punkt Defekten“ (Zwischengitterplätzen, Leerstellen, Substitutionsfehlstellen), Versetzungen und Stapelfehlern, Korngrenzen und Phasengrenzflächen unterscheiden, welche alle nur in bezug auf das fiktive Idealgitter als „fehlgeordnete Bereiche“ aufgefaßt werden können.

erscheint es unwahrscheinlich, innerhalb eines Systems Bausteine anzutreffen, welche sich in allen Eigenschaften vollständig gleichen. Diese Feststellung erscheint von ähnlich grundsätzlicher Bedeutung für das Verstehen des Verhaltens von Bausteinen in molekularen Systemen, wie das Pauli-Prinzip in seiner präziseren Fassung dem Verständnis des Verhaltens der Elektronen in einem Atomverband dient. Auch sollen alle Einflüsse der Umgebung, welche so oft vernachlässigt werden, möglichst vollständig in Betracht gezogen und neben den statischen Aspekten die dynamischen Aspekte der Ordnung berücksichtigt werden. Aus der Sicht auf das Ganze sollen die Teilchen sowohl in bezug auf ihre temporäre und lokale Bedeutung im gesamten System [1] als auch in bezug auf ihre Bedeutung für das ganze System geordnet werden [2], [3]. Alle Erkenntnisse müssen, sofern sie der Realität entsprechen, an ihrem realen Verhalten überprüfbar sein.

2. Die temporäre, lokale Bedeutung der Teile im Ganzen

Unter „regulären“ Gitterbausteinen seien diejenigen verstanden, deren Positionen den idealen Gitterpunkten am nächsten kommen. Ihre Zahl ist um mehrere Größenordnungen größer als die aller „fehlgeordneten“ Bausteine. Daher sind die letzteren statistisch insignifikant. Ihre besondere Bedeutung ergibt sich jedoch schon daraus, daß sie unter stärkerer Spannung stehen und höhere Energien haben als die „regulären“ Bausteine.

Der Einbau eines Punktdefektes in einem Gitterbereich führt zu strukturellen Veränderungen, welche sowohl mit Hilfe des erweiterten Donor-Acceptorkonzeptes [4], als auch der Pauling'schen elektrostatischen Valenztheorie beschrieben werden können [5]. Die lokalen Strukturmuster um einen Zwischengitterplatz sind in idealisierter, zweidimensionaler Form in Abb. 1 und um eine Leerstelle in Abb. 2 illustriert. Sie sind in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden an unterstöchiometrisch zusammengesetzten Kristallen von Titancarbid [6], Vandincarbid [7] und Niobcarbid [8]. Die strukturellen Modifizierungseffekte von Punktdefekten sind nicht auf ihre unmittelbare Umgebung beschränkt, sondern erstrecken sich über weite Bereiche; sie sind zwischen 2 und 7 nm, also bis über etwa 20 Gitterebenen noch meßbar [9], [10].

Es wird aber auch ein Punkt-Defekt durch die Umgebung modifiziert. Daher ist ein Punkt-Defekt ein Struktur modifiziertes und modifizierendes Zentrum, wofür die Abkürzung „SMM-Zentrum“ vorgeschlagen wurde [2], [3].

Punkt-Defekte (SMM-Zentren) tauschen Plätze mit regulären Gitterbausteinen. Die Triebkräfte für diese Platzwechselvorgänge sind Gradienten des chemischen Potentials, welche in strukturellen Inhomogenitäten ihren Niederschlag finden. Die einzelnen Platzwechselvorgänge können nicht beobachtet oder vorausgesagt werden; sie scheinen daher chaotisch. Bei Betrachtung des Gesamtsystems erkennt man jedoch, daß sie Gesetzmäßigkeiten folgen. Das Muster der strukturellen Inhomogenitäten und das der Gradienten der chemischen Potentiale geht nämlich dabei nicht verloren, und die Fluktuationen um die Gleichgewichtsbedingungen gehen unentwegt in geordneter Folge vor sich.

Vor allem mit Hilfe der Elektronenmikroskopie [11] können die Versetzungsmuster in Realkristallen beobachtet werden. Versetzungen können nicht irgendwo im Festkörper enden, sondern müssen entweder an beiden Enden die Oberflächen erreichen oder geschlossene Schleifen bilden. Bausteine an Versetzungslinien befinden sich in der Regel unter stärkerer Spannung als solche an Punkt-Defekten. Mit Hilfe der Versetzungen können Punkt-Defekte erzeugt oder vernichtet werden [12] und so ihre Zahl und Eigenschaften verändert werden.

Die Oberflächenatome sind die energiereichsten und am stärksten unter Spannung stehenden Bausteine des Systems. Die mittlere Gitterkontraktion im Oberflächenbereich, schon im Jahre 1928 von Lennard-Jones [13] vorausgesagt, wurde mit Hilfe der LEED-Methode eindeutig bestätigt [14]. Jede Oberfläche zeigt Krater, welche als

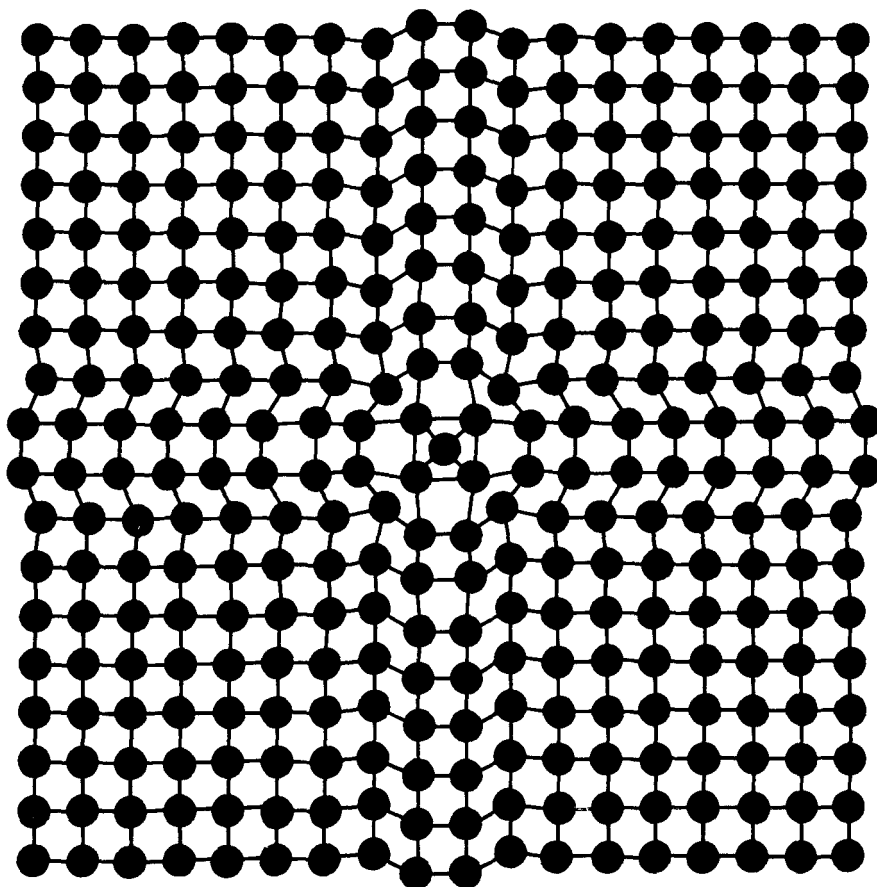


Abb. 1:

Zweidimensionale Illustration der Strukturmodifizierung eines Idealgitterbereiches durch einen Zwischengitterplatz

Ätzgrübchen sichtbar gemacht werden können [11] und als Ausmündungen von Versetzungslinien an der Oberfläche [11] aufgefaßt werden. An den Kratern befinden sich die stärksten Krümmungen der Oberfläche, welche durch eine entsprechend hohe Zahl von Punkt-Defekten (SMM-Zentren) stabilisiert werden [15]. Da diese beweglich sind, ist auch die Oberfläche nicht starr [2].

3. Die Bedeutung der verschiedenen Bausteine für das Gesamtsystem

Die Integration der temporären, lokalen (statischen und dynamischen) Struktur-Aspekte innerhalb der Gesamtphase ist nur dann möglich, wenn geordnete Beziehun-

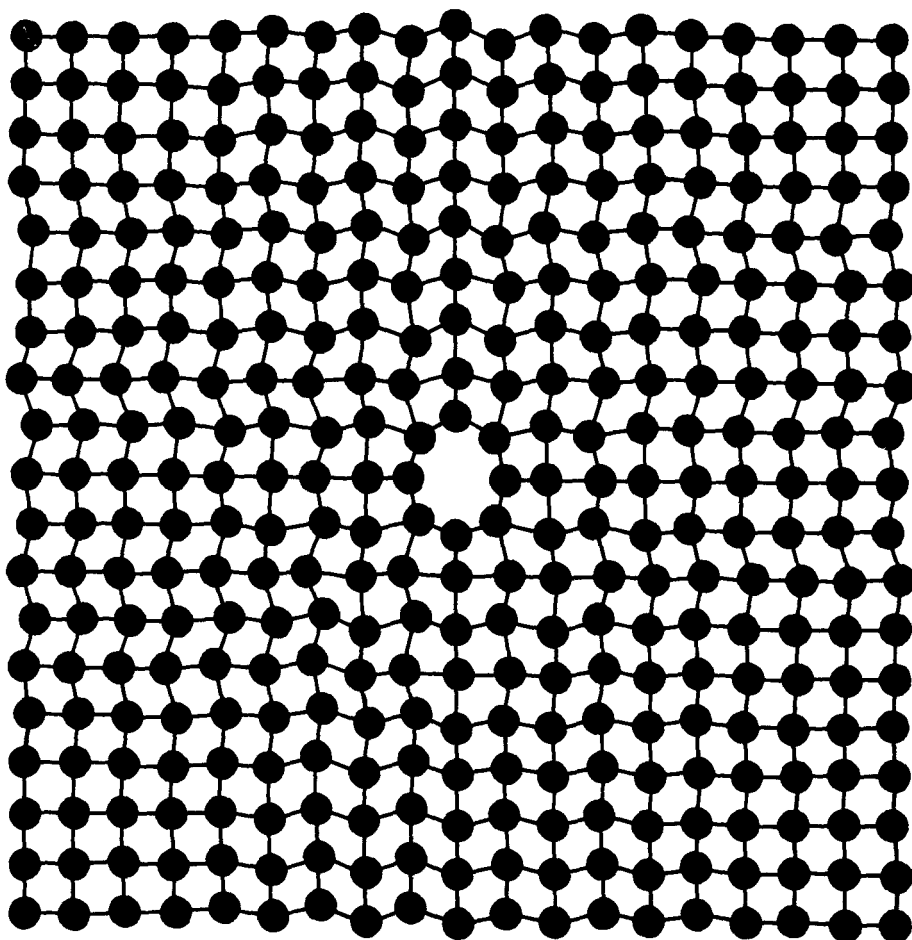


Abb. 2:

Zweidimensionale Illustration der Strukturmodifizierung eines Idealgitterbereiches durch eine Leerstelle

gen zwischen den einzelnen in sich verschiedenen Teilen bestehen. Aufgrund der temporären, lokalen Bedeutung der Teilchen lassen sich Gruppen von Bausteinen unterscheiden, nämlich solche an regulären Positionen, Punktfehlern, Versetzungen und Stapelfehlern, sowie Korngrenzen und der „freien“ Oberfläche. In jeder dieser Gruppen dienen die Bausteine auf unterschiedliche Weise dem Gesamtsystem, nämlich auf verschiedenen Ebenen, welche untereinander in verschiedener Intensität beeinflussen. Diese bei der wechselseitigen Durchdringung unterschiedliche Dominiierung läßt Abstufungen erkennen, wie sie für eine sogenannte *hierarchische Ordnung* typisch sind. Eine Ebene ist hierarchisch umso höher, je entscheidender sie für das Gesamtsystem ist, indem die auf einer höheren Ebene wirksamen Kräfte jene auf den niedrigeren Ebenen stärker beeinflussen, als umgekehrt.

Innerhalb des realen Festkörpers kommt der Oberfläche die größte Bedeutung für das Gesamtsystem zu. Sie bietet als „erste Verteidigungslinie“ des Systems den größten Widerstand gegen Veränderungen. Ihre Bausteine sind die energiereichsten und die am stärksten unter Spannung stehenden. Der relativ hohe Energiegehalt pro Baustein ermöglicht die Erzielung und Erhaltung eines Maximums an Informationsgehalt: zugeführte Energie kann auf verschiedene Weise weitergeleitet, bzw. umverteilt werden, z.B. durch Vermehrung von Versetzungen oder Leerstellen, durch Segregation von Fremdatomen oder durch Vergrößerung der Oberfläche und dadurch Vermehrung der Oberflächenatome [3].

Die Oberfläche ist ferner die für die Veränderungen des Systems entscheidende Kommunikationsebene. Durch sie und über sie erfolgen vorwiegend die Wechselwirkungen mit der Umgebung, durch welche alle beteiligten Systeme, also auch die von ihr eingehüllte Phase, verändert werden. Die Oberfläche kann einerseits von außen kommende Informationen weiterleiten und andererseits Informationen aus der Phase an die Umgebung übertragen. Dies erfordert dynamische Wechselwirkungen, welche auf diejenigen innerhalb der Phase abgestimmt sind und umgekehrt. Die Oberfläche trägt sowohl statische als auch dynamische Strukturinformationen der von ihr eingehüllten Phase in integrierter flach-dreidimensionaler Form. Prinzipiell ist jeder Punkt des Gesamtsystems – wenn auch in unterschiedlicher Weise – an jedem Punkt der Oberfläche repräsentiert, welche somit an jeder Stelle ein von dieser aus gesehenes Abbild der gesamten Phase bildet: Deshalb kann es nicht zielführend sein, die Eigenschaften eines Punktes isoliert als Eigenschaften derselben verstehen zu wollen [2].

Das Versetzungsmuster bietet die der Oberflächenebene untergeordnete hierarchische Ebene. Ihre Funktionen werden von den an der Oberfläche wirksamen Kräften kontrolliert, ja das Versetzungsmuster kann durch diese entscheidend verändert werden. Die Bausteine, welche auf dieser Ebene dienen, haben etwas kleinere Energie, größere Beweglichkeit und geringere Widerstandskraft gegen Veränderungen als die Bausteine in der übergeordneten Ebene der Oberflächenbereiche. Wie die Bausteine der letzteren sind sie Träger historischer Information und nicht im thermischen Gleichgewicht.

Punkt-Defekte (SMM-Zentren) stehen unter dem wirksamen Einfluß nicht nur des Oberflächen-, sondern auch des Versetzungsnetzwerks und sind demnach auf einer diesen untergeordneten hierarchischen Ebene. Beim Vollzug von Platzwechselreaktionen folgen sie den vorhandenen Gradienten der chemischen Potentiale, wobei neue Gradienten der chemischen Potentiale errichtet werden. Konstant bleiben weder die örtliche analytische Zusammensetzung noch die Positionen der Gitterbausteine, sondern die Fluktuationen [16], [17], welche in stationären Strukturmustern verdeckt sind²⁾. Sobald diese Regelmäßigkeiten eingetreten sind, ist ein dynamischer Ordnungszustand errichtet, welcher nicht gemessen, wohl aber innerhalb der komplexen Zusammenhänge des Systems, d.h. nicht mit Hilfe des Teilchenbildes allein verstanden werden kann. Die charakteristische Ordnung geht nämlich durch Zerlegung des Systems verloren [18]. Wir können aber beschreiben, wie die dynamische Ordnung die einzelnen Teile des Systems benützt.

Positionen und Bewegungseigenschaften der „regulären“ Gitterbausteine unterliegen den Kräften höherer Ebenen. Durch einen Platzwchselfvorgang werden Gitterbausteine dem Einfluß eines Punkt-Defektes (SMM-Zentrums) enthoben, während andere unter seinen Einfluß geraten. Demnach muß es lokal in den einzelnen Gitterbereichen zu entsprechenden Veränderungen kommen, welche auch in den statistisch erfaßbaren sogenannten thermischen Schwingungen ihren Ausdruck finden. Veränderungen in höheren Ebenen (Oberfläche, Versetzungen, oder (und) Punkt-Defekten (SMM-Zentren)) erhöhen die Komplexität des Vibrationsspektrums bei konstanter Temperatur [19]. Aus dem entscheidenden Einfluß der Kräfte höherer Ebenen auf die Gittereigenschaften folgt, daß die „regulären“ Bausteine der unteren Ebene dienen, welche auch als „kristallographische“ Ebene bezeichnet werden kann.

Aus dem Gesagten geht auch hervor, daß es keine feststehende Zuordnung eines Bausteines zu einer Ebene gibt. Ein regulärer Gitterbaustein kann durch Energiezufuhr z.B. auf einen Zwischengitterplatz unter Zurücklassung einer Leerstelle gehoben werden. Jeder dieser Punkt-Defekte kann von Versetzungslinien oder der Oberfläche aufgenommen werden, welche umgekehrt Punkt-Defekte erzeugen können, usw.

Die einzelnen hierarchischen Ebenen stellen keine abgrenzbaren Bereiche dar, sondern müssen zum Vollzug des Ordnungsprinzips kontinuierlich ineinander abgestuft sein. Von besonderer Bedeutung ist die SMM-Ebene, welche die Brücke bildet zwischen den höheren, historische Information tragenden Ebenen und der niedrigsten Ebene, welche statistisch strenger quantifizierbar ist. Sie verbindet damit die Bereiche der Materialwissenschaft einerseits mit denen der Kristallographie und Thermodynamik andererseits. Weitere Hinweise sind in der Illustration der hierarchischen Ebenen in Abb.3 enthalten.

²⁾ Das Verbot eines perpetuum mobile 2. Art bedeutet vom mikroskopischen Standpunkt, daß Größen, die aus mechanischer Sicht streng definiert sind, keine Observablen sein können, wenn das System dem 2. Hauptsatz genügt (I.A. Prigogine, Angew. Chem. **90**, 704 (1978).

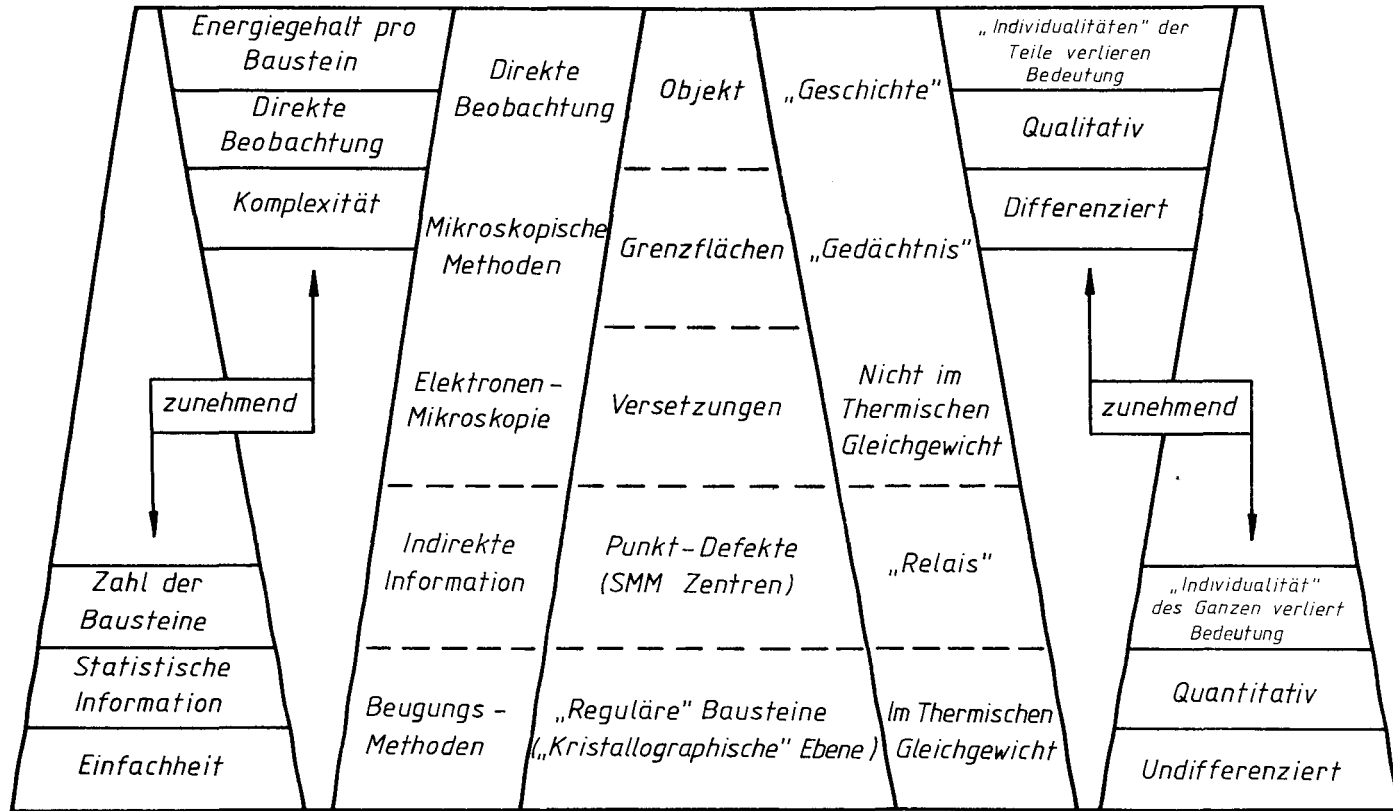


Abb. 3:
Illustration der hierarchischen Ebenen in einem Festkörper

Informationen über höhere Ebenen können nicht aus der Kenntnis der Träger niederer Ebenen erhalten werden. Für die Ordnung ist nicht das Verhalten der Teilchen entscheidend, denn das Verhalten der Teilchen wird durch die Ordnung bestimmt. Daher ist es prinzipiell unmöglich, einen Realkristall aus den Eigenschaften seiner Teilchen und ihrer Wechselwirkungen allein, also ohne Berücksichtigung der dynamischen Ordnung abzuleiten. Die dynamische Ordnung kann aber nicht unmittelbar beobachtet werden, sondern nur an ihren Wirkungen erkannt werden. Diese sind die Veränderungen makroskopischer Eigenschaften durch Veränderungen am Festkörper, z.B. durch Veränderungen der molekularen Umgebung, der Temperatur, des Druckes, durch Strahleneinwirkung, der Wirkung von Feldern oder von mechanischen Kräften. Durch jede dieser Veränderungen wird das gesamte System erfaßt und die Energie zwischen den einzelnen hierarchischen Ebenen umverteilt. Das Verständnis der Energieverteilung ermöglicht das Verständnis für makroskopische Veränderungen, zu denen die einzelnen Ebenen mitunter in sehr unterschiedlicher Weise beitragen.

Die Regeln für die Energiespeicherung lauten [3]:

1. Die Fähigkeit einer gegebenen Festkörpermenge zur Energieaufnahme ist größer, je niedriger die Temperatur und je kleiner die Korngröße. Beispielsweise ist die von einer Gold-Silberlegierung aufgenommene Energie bei 78 K 242 cal/mol und

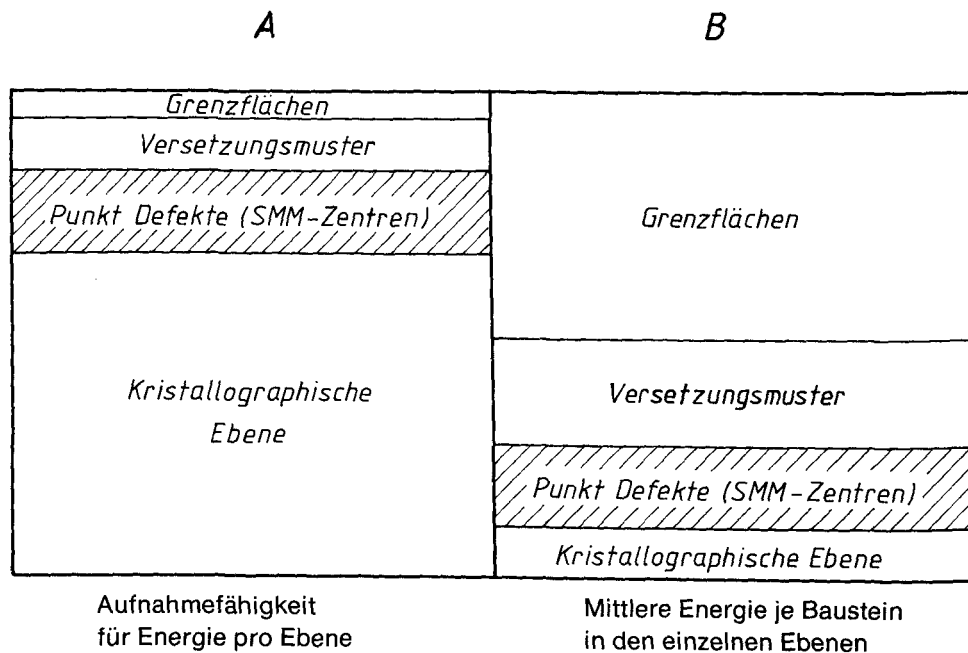


Abb. 4:
Illustration der Energieverteilung in den einzelnen hierarchischen Ebenen

bei Zimmertemperatur 82 cal/mol [20]. Die Energie, welche von Rein-Kupfer aufgenommen werden kann, ist bei einer mittleren Teilchengröße von 0.02 mm um 15% größer, als bei einer mittleren Teilchengröße von 0.6 mm Korngröße [21].

2. Innerhalb einer Ebene ist die Aufnahmefähigkeit für Energie umso größer, je größer die Anzahl der Bausteine und je kleiner die vorhandene Energie pro Teilchen (je niedriger die Ebene) (Abb.4).

In der untersten Ebene wird die Energie über die enorme Anzahl der ihr dienenden Bausteine verteilt. Der Energieinhalt pro Baustein ist klein, ebenso die Änderung der Energie pro Baustein bei Veränderung des Energiegehaltes des Systems (Abb. 4). Um die Beziehungen zwischen den energetischen Veränderungen in den einzelnen Ebenen und den makroskopischen Veränderungen der Eigenschaften näher kennenzulernen, sind systematische Untersuchungen erforderlich. Ein gegebener Festkörper sollte gezielten Veränderungen seines Energiezustandes unterworfen werden und die Veränderungen möglichst vieler makroskopischer Eigenschaften, vor allem solcher, welche von einer bestimmten Ebene maßgeblich beeinflusst sind, festgestellt werden.

4. Die Anwendung des hierarchischen Ordnungskonzeptes auf die plastische Verformung von Metallen

Der Großteil der für die Deformation erforderlichen Energie wird in Wärme verwandelt und ein Teil derselben im Metall gespeichert [22–24]. Man unterscheidet drei Stadien der Kaltverformung, das elastische, das plastische und das Ermüdungsstadium. Zwischen diesen Bereichen bestehen allerdings keine klaren Grenzen. Schon vor dem Ende des elastischen Stadiums kann die Energiezunahme pro Oberflächenatom z.B. in geringfügiger Veränderung des Redoxpotentials meßbar sein [25]. Die Bausteine an Versetzungen und Punktdefekten gelangen in höhere Spannungszustände, die Zahl der Punktstellen und ihre Beweglichkeiten werden schon zu Beginn der Deformation erhöht, wodurch die Gitterschwingungen der regulären Gitterbausteine stärker werden. Dies zeigt sich in einer Verringerung der metallischen Leitfähigkeit [26], [27]. Die Fähigkeit zur Energieaufnahme in den unteren Ebenen und damit der Elastizitätsbereich sind größer, je tiefer die Temperatur [28] und je kleiner die Korngrößen [27] (1. Regel).

Durch weitere Energiezufuhr werden die höheren Ebenen stärker betroffen: im plastischen Stadium wird das Potential zu negativen Werten verschoben [25] und die Korrosionsbeständigkeit sinkt; die Verdichtung des Versetzungsmusters zeigt sich in der Erhöhung der Härte, welche durch Segregation von Verunreinigungen oder durch Niederschlagsbildung gefördert wird [29]³⁾.

³⁾ Festkörper mit sehr kleiner Versetzungsdichte sind ebenfalls sehr hart, da die strukturellen Inhomogenitäten wegen geringer Dichte der Punkt-Defekte (SMM-Zentren) schwach ausgeprägt sind. Höhere Gitterregelmäßigkeit bedeutet ebenfalls geringere Beweglichkeit, d. i. höhere Härte. Der fiktive Idelakristall sollte extrem hart sein.

Dichte und Beweglichkeiten der Punkt-Defekte (SMM-Zentren) nehmen weiter zu und beeinflussen die Eigenschaften der „regulären“ Gitterbausteine. Die verstärkten zeitlichen Änderungen der lokalen Inhomogenitätsmuster können zwar direkt nicht beobachtet werden, sie erklären jedoch den beobachteten Asterismus von Laue-Aufnahmen an kalt bearbeiteten Metallen [30]. Ebenso nimmt die Komplexität der Vibrationsspektren zu und die metallische Leitfähigkeit weiter ab [31]. Ferner ist die Erwartung ausgesprochen worden, daß die Übergangstemperatur zum supra-leitenden Zustand T_c durch mechanische Verformung erhöht werden sollte [3]. Ionenkristalle, wie auch Halbleiter zeigen jedoch Leitfähigkeitserhöhungen, da die durch plastische Deformation entstehenden Leerstellen bzw. Leitungselektronen zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit deutlich beitragen. So bewirkt 10% plastische Dehnung von Natriumchlorid eine Leitfähigkeitserhöhung um etwa 2 Zehnerpotenzen.

Im letzten Stadium, dem Ermüdungsbereich, treten drastische Veränderungen im Oberflächenbereich auf. Oberflächenreaktivität und Redoxpotentiale [32], vermutlich auch die katalytischen Eigenschaften, werden stark verändert. Der im Oberflächenbereich erfolgende Energiezuwachs kann nur durch entsprechende Erhöhung der Zahl der Oberflächenbausteine verkraftet werden. Eine Vermehrung der Oberflächenbausteine erfolgt in dem Maß, in dem die Oberfläche vergrößert wird. Daher werden die Krater erweitert, und es kommt schließlich zum Ermüdungsbruch, durch den der Widerstand des Materials gegen Veränderungen wieder erhöht wird.

5. Nicht-stöchiometrische Phasen

Streng stöchiometrisch zusammengesetzte Stoffe gibt es nicht; selbst sorgfältig gezüchtete Einkristalle enthalten Fremdatome. Reale Festkörper werden daher auch als „feste Lösungen“, die Fremdatome als „Gastatome“ im „Wirtsgitter“ aufgefaßt. Gastatome können sowohl an Substitutions- wie auch an Zwischengitterplätzen sein. Sie sind daher SMM-Zentren und tragen zum dynamischen Ordnungszustand des Systems bei. Je geringer ihre Löslichkeit, desto mehr stehen sie unter Spannung, desto höher ist ihre Energie. Daher gelangen schwer lösliche Bausteine leichter in höhere Ebenen als leicht lösliche, welche weniger unter Spannung stehen. Durch Anhebung auf höhere hierarchische Ebenen, d.i. Segregation in die Versetzungs- und Oberflächenbereiche, wird der Gesamtenergiezustand des Systems verringert. Segregation führt zur

- 1) Verbesserung der Stabilität des Systems,
- 2) Verringerung der Oberflächenenergie,
- 3) Verminderung der Beweglichkeiten in den Oberflächen- und Versetzungsbereichen (da ihre Bewegung entweder die Lösung der starken Bindungen oder die gleichzeitige Bewegung größerer Bereiche erfordern würde, was durch die starke Verankerung der Fremdatome in den genannten Bereichen erschwert wird),

- 4) Vermehrung der Punkt-Defekte (SMM-Zentren) und ihrer Beweglichkeiten, damit zunehmende Differenzierung der Gitterbereiche mit zunehmenden mittleren Gitterabständen (welche bis zu Konzentrationen von 10^{-2} Atomprozent meßbar sind [33–35]),
- 5) Zunahme der Härte [36], [37] und Sprödigkeit,
- 6) Zunahme des Schmelzpunktes,
- 7) Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit.

Hartstoffe sind durch hohe Härte, chemische Widerstandsfähigkeit und hohe Schmelzpunkte ausgezeichnet. Sie werden als „Einlagerungsphasen“ bezeichnet, da ihre Kristallstrukturen als dichtest gepackte Metallgitter beschrieben werden können, in deren oktaedrischen oder tetraedrischen Lückenplätzen die Nichtmetallatome eingelagert sind. Entsprechend der jeweiligen „Auffüllung“ der Zwischengitterplätze sind weite Bereiche unterschiedlicher nicht-stöchiometrischer Zusammensetzungen bekannt.

Strukturelle Differenzierungen über weite Bereiche sind in sogenannten „Einschlußverbindungen“ bekannt, welche ebenfalls mit Hilfe des Wirtsgittermodells beschrieben werden [38]. In diesen können Tunnel vorliegen, z.B. in Wolframbronzen, ebene Hohlräume, z.B. in Graphitkomplexen, Höhlen, z.B. in Metallhexaboriden. Sogenannte Blockstrukturen in Oxidphasen, z.B. im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, hängen vom Herstellungsverfahren ab [39].

6. Metastabile Zustände

Jede kondensierte Phase hat Phasengrenzflächen, daher Bereiche höherer Ordnung, welche bekanntlich nicht im thermischen Gleichgewicht vorliegen und in charakteristischer Weise die Eigenschaften der Bausteine in den unteren Ebenen mitbestimmen. Der Zustand eines makroskopischen Festkörpers im thermischen Gleichgewicht kann daher streng genommen nur mit hoher Annäherung, aber nicht ganz erreicht werden. Die Abweichung vom Idealfall ist größer, je stärker der „historisch geprägte“ Einfluß der höheren Ebenen auf das Gesamtsystem wirkt. Je größer die Zahl der Bausteine und je höher die Energie pro Baustein in den höheren (historischen) Ebenen, also mit zunehmender Oberflächenenergie und mit zunehmender Versetzungsdichte, nimmt die „Metastabilität“ eines Festkörpers zu. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand des makroskopischen Systems ist ohne mikroskopische dynamische Ordnung undenkbar. Je höher die dynamische Ordnung, desto größer die Metastabilität des Systems. Die dynamische Ordnung nimmt mit steigender Temperatur zu und kann durch Abschrecken „eingefroren“ werden; daher hängt die Metastabilität eines Systems von seiner Vorgeschichte ab. Zur Erzielung bestimmter Werkstoffeigenschaften kommt es auf viele Einzelheiten der Arbeitsgänge an, z.B. der Temperaturdifferenzen, denen ein Stoff ausgesetzt wird und den Geschwindigkeiten, mit denen die Temperaturbereiche durchlaufen werden, etc.

In Abschnitt 4 wurde gezeigt, daß bei konstanter Temperatur die Gitterschwingungen durch elastische oder plastische Deformation derart verändert werden, daß die Leitfähigkeit eines metallischen Systems verringert wird. Es hängt also der „thermische“ Bewegungszustand des Systems nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch von seinem „Erinnerungsvermögen“ an seine Vorgeschichte.

Diese Art „Erinnerungsvermögen“ ist dem Praktiker seit Jahrhunderten bekannt. Von Hütting wurde dieser Begriff in die Festkörperphysik eingeführt [40], [41]. Er zeigte, daß durch Dehydratation gewonnenes β - Al_2O_3 zum Oxidhydrat hydratisierbar ist, während Baeyerit durch Hydratation des durch Entwässerung von Baeyerit erhaltenen Oxidhydrates entsteht [41]. Seitdem sind zahlreiche andere Beispiele für das Erinnerungsvermögen aufgefunden worden, z. B. an Nb_2O_5 -Präparaten verschiedener Herkunft [42]. In einer Al-2 % Cu-Legierung entstehen nach Abschrecken von 520°C Cluster von Cu-Atomen, sogenannte Guinier-Preston-Zonen, welche in einer nicht vorbehandelten Legierung nicht beobachtet werden [43]. Da bei steigender Temperatur Löslichkeiten und Mischbarkeiten zunehmen⁴⁾, können durch Abschrecken Phasen erhalten werden, deren Bestandteile bei Zimmertemperatur nicht mischbar sind. Aus einem Gasgemisch von Kobalt und Kupfer können durch Abschrecken Legierungen erhalten werden, welche weder im festen noch im flüssigen Zustand meßbare Löslichkeiten zeigen [44], [46].

7. Amorphe Festkörper und Gläser

Ausgehend von der Vorstellung des Idealkristalles wird zwischen kristallinen und nicht kristallinen Festkörpern unterschieden. Nur erstere sind aus kristallographischer Sicht auf einen Idealkristall zurückführbar. Als Kriterium für die Unterscheidbarkeit gilt letzten Endes die Anwendbarkeit der Idealvorstellung!

Ausgehend von der Realität kann eine derartige Unterscheidung nicht getroffen werden. Im Bilde der hierarchischen Ordnung liegen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede zwischen Kristallen und amorphen Stoffen vor, vor allem auch in thermodynamischer Hinsicht. Letztere sind weniger nahe dem Gleichgewichtszustand und zeigen eine größere Differenzierung der Eigenschaften ihrer Bausteine und damit Aspekte höherer dynamischer Ordnung als erstere.

Dementsprechend komplex ist auch ihr Aufbau. Röntgendiagramme zeugen von der Vielfalt der strukturellen Inhomogenitäten durch breite und diffuse Banden, welche eine Rückführung auf einen Idealkristall nicht mehr sinnvoll erscheinen lassen. Es wäre jedoch falsch, daraus eine „Random-Verteilung“ zu folgern!

Es ist eine Vereinfachung, den glasartigen Zustand als homogene Phase aufzufassen [47]. Kationen in Gläsern, welche als „Netzwerkandler“ bezeichnet werden, sind SMM-Zentren, welche einerseits das „Netzwerk“ modifizieren, andererseits durch dieses selbst modifiziert werden.

⁴⁾ In der Gasphase gibt es bekanntlich keine Mischbarkeitsbeschränkung.

Submikrostrukturen wurden im System BaO-SiO_2 festgestellt, deren „Submikrophasen“ dreidimensional miteinander verbunden sind [48], [49]. Diskrete „Teilchen-Submikrostrukturen“ wurden im System $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ aufgefunden [50]. Hochdifferenzierte Strukturbereiche wurden auch in amorphen Körpern, z. B. in amorphem Germanium mit Hilfe der Dunkelfeldelektronenmikroskopie nachgewiesen [51–53].

8. Schlußbemerkungen

Die entscheidende Rolle der hierarchischen Ordnung molekularer Systeme und der damit verbundenen Ordnungsaspekte kann aus rein statistischer Sicht nicht erkannt werden. Alle Folgerungen, die sich aus dem neuen Konzept ergeben, sind im Einklang mit den Beobachtungen und damit auch mit den statistischen Meßergebnissen. Der Idealkristall vermittelt nur ein Bild einer gedachten Matrix, auf welcher die Eigenschaften des Realkristalls erst „eingetragen“ sein müssen. Die entscheidende Wirkung der Kräfte der historisch mitgeprägten Ebenen, deren Teile nicht im thermischen Gleichgewicht sind, auf die niedrigeren Ebenen zeigt, daß der thermische Gleichgewichtszustand des makroskopischen Systems eine Idealisierung ist, welche nie ganz erreicht wird.

Die Veränderungen eines Festkörpers, hervorgerufen durch Änderungen von Temperatur, Druck, Strahlung, Felder, molekularer Wechselwirkungen oder mechanischer Kräfte, führen zu bestimmten Änderungen des dynamischen Ordnungszustandes, welche wieder in Beziehung stehen zu Änderungen seiner makroskopischen Eigenschaften, z. B. Oberflächenenergie, Adsorptionsvermögen, katalytische und epitaktische Eigenschaften, Adhäsion usw. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist auch von erheblichem praktischen Interesse. Sie muß aber erst durch entsprechende systematische Untersuchungen erarbeitet werden. Daher ist das neue, voraussetzungslose Konzept auch von größtem heuristischen Wert, indem es neue Wege zu wissenschaftlichen Erkenntnissen weist.

Literatur

- [1] V. GUTMANN und G. RESCH, Z. Chem. **19**, 406 (1979).
- [2] V. GUTMANN und G. RESCH, Acta Chim. Hung. – zur Publikation angenommen.
- [3] G. RESCH und V. GUTMANN, Z. physik. Chem. – zur Publikation eingereicht.
- [4] V. GUTMANN, „The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions“, Plenum Press, N.Y., 1978.
- [5] I. D. BROWN und R. D. SHANNON, Acta Cryst. **A 29**, 266 (1973).
- [6] H. GORETZKI, Phys. stat. sol. **20 K**, 141 (1967).
- [7] D. KORDES, Phys. stat. sol. **26 K**, 103 (1968).
- [8] C. FROIDERAU und D. ROSSIER, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1197 (1967).
- [9] T. N. MORGAN, Int. Conf. Semiconductors, Warschau, 1972.
- [10] A. WEISS, GDCh-Hauptversammlung, Köln, 1975.
- [11] S. AMERLINCHX, „The Direct Observation of Dislocations“, Acad. Press, New York, London, 1964.
- [12] D. N. SEIDMAN und R. W. BALAFFI, Phys. Revs. **139 A**, 1824 (1965).
- [13] E. J. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. **A 121**, 247 (1928).

- [14] Übersichtsartikel: V. GUTMANN und H. MAYER, *Revs. Inorg. Chem.* **1**, 51 (1979).
- [15] F.R.N. NABARRO, *Proc. Conf. Strength of Solids*, London 1948, 75.
- [16] P. GLANSDORFF und I. PROGOGINE, „Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations“, Wiley-Interscience, London, New York, 1971.
- [17] W. BOLLMANN, „Crystal Defects and Crystalline Interfaces“, Springer, Berlin, 1970.
- [18] P.A. WEISS, „The Science of Life“, Futura Publ. Co., New York, 1973.
- [19] B. HENDERSON, „Defects in Crystalline Solids“, Edward Arnold, London, 1972.
- [20] J.S. LEACH, E.G. LOEWEN und M.B. BEVER, *J. Appl. Phys.* **26**, 728 (1955).
- [21] R.O. WILLIAMS, *Acta Met.* **9**, 949 (1961).
- [22] B.L. AUERBACH, M.B. BEVER, M.F. CORNERFORD und J.L. LEACH, *Acta Met.* **4**, 477 (1956).
- [23] D. MITCHELL, *Phil. Mag.* **1**, 584 (1956).
- [24] D. MITCHELL und F.D. HAIG, *Phil. Mag.* **2**, 15 (1957).
- [25] W. THURY, *Aluminium* **54**, 581 (1978).
- [26] R.H. PRY und R.W. HENNIG, *Acta Met.* **2**, 318 (1954).
- [27] Jin-Ichi TAKAMURA, in „Physical Metallurgy“, Ed. R.W. Cahn, p. 857 (1970), North Holland Publ. Co., Amsterdam.
- [28] A. SMEKAL, *Z. Krist.* **89**, 386 (1934).
- [29] A.H. COTTRELL und B.A. BILBY, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 490 (1951).
- [30] R.W.K. HONEYCOMBE, „The Plastic Deformation of Metals“, Edward Arnold, London, 1971.
- [31] R.W.K. HONEYCOMBE, *J. Inst. Met.* **80**, 49 (1951).
- [32] G. MASING, „Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde“, Springer, Wien, New York, 1950.
- [33] E. FROMM und E. GEBHARDT, „Gase und Kohlenstoff in Metallen“, Reine und angewandte Metallkunde, Band 26, Springer, Berlin, 1976.
- [34] E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI und W. DÜRRSCHNABEL, *Z. Metallk.* **49**, 577 (1958).
- [35] E. GEBHARDT und H.D. SEGHEZZI, *Z. Metallk.* **50**, 521 (1959).
- [36] R.L. HEWITT, W. WALLACE und M.C. MALHERBE, *Powder Met.* **17**, 1 (1974).
- [37] N. HELLIWELL und P.J. JAMES, *Powder Met. Int.* **7**, 25 (1975).
- [38] F.R. CAMBLE und T.H. GEBALLE, in „Treatise on Solid State Chemistry“, Ed. N.B. Hannay, Vol. 3, 89, Plenum Press, New York, 1976.
- [39] G. HEURUNG, R. GRUEHN und H. BRUNNER, *Z. Naturf.* **34b**, 553 (1979).
- [40] G.F. HÜTTIG, E. ZEIDLER und E. FRANZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **231**, 104 (1937).
- [41] G.F. HÜTTIG und F. KÖLBL, *Z. anorg. allg. Chem.* **214**, 289 (1933).
- [42] H. SCHÄFER, R. GRUEHN und F. SCHULTE, *Angew. Chem.* **78**, 28 (1966).
- [43] M.E. FINE, in „Treatise in Solid State Chemistry“, Vol. **1**, 283, Ed. N.B. Hannay, Plenum Press, New York, 1976.
- [44] E. KNELLER, *J. Appl. Phys.* **33**, 1355 (1962).
- [45] E. KNELLER, *J. Appl. Phys.* **35**, 2210 (1964).
- [46] K.L. CHOPRA, „Thin Film Phenomena“, McGraw Hill, New York, 1969, p. 203ff.
- [47] D.R. UHLMANN, in „Treatise in Solid State Chemistry“, Ed. N.B. Hannay, Vol. 3, p. 293, Plenum Press, New York, 1976.
- [48] T.P. SEWARD, D.R. UHLMANN und D. TURNBULL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 278 (1968).
- [49] T.H. ELMER, M.E. NORDBERG, G.B. CARRIER und E.J. KORDA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 171 (1970).
- [50] R.R. SHAW und D.R. UHLMANN, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 474 (1969).
- [51] M.L. RUDEE, *Phys. Stat. Sol. (B)* **46**, K, 1 (1972).
- [52] M.L. RUDEE und A. HOWIC, *Phil. Mag.* **25**, 1001 (1971).
- [53] A. HOWIC, O.L. KRIVANEK und M.L. RUDEE, *Phil. Mag.* **27**, 235 (1973).